

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C07C 233/90, C07D 213/20, 295/14, A61K 7/13</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 00/43356</b> <b>(43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR00/00140 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 21 janvier 2000 (21.01.00) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 99/00639 21 janvier 1999 (21.01.99) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> VANDENBOSSCHE, Jean-Jacques [FR/FR]; 388, chemin du Goulis, F-40400 Tartas (FR). VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). SAUNIER, Jean-Baptiste [FR/FR]; 19, rue Brézin, F-75014 Paris (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR). <b>(74) Mandataire:</b> GOULARD, Sophie; L'Oréal-DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> NOVEL CATIONIC COUPLERS AND THEIR USE FOR OXIDATION DYEING <b>(54) Titre:</b> NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES ET LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns novel compounds derived from naphth-1-ol comprising at least a cationic group, their use as coupler for oxidation dyeing of keratin fibres, compositions for oxidation dyeing of keratin fibres, and in particular of human keratin fibres such as human hair, comprising them combined with at least an oxidation base, and the oxidation dyeing methods using same.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention a pour objet de nouveaux composés dérivés du naph-1-ol comportant au moins un groupement cationique, leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les comprenant en association avec au moins une base d'oxydation, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>		

### **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX COUPLEURS CATIONIQUES ET LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION**

5 L'invention concerne de nouveaux composés dérivés du naphth-1-ol pouvant être représentés par la formule (I) et comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II), leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques  
10 humaines telles que les cheveux les comprenant en association avec au moins une base d'oxydation ; ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
15 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou  
20 faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces  
25 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols, des naphthols non cationiques ou encore certains composés hétérocycliques tels que par exemples des coupleurs indoliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
5 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

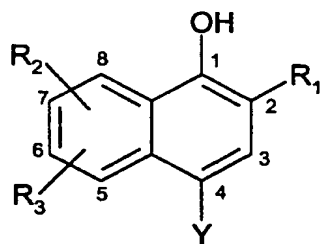
10

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et  
15 sa racine.

Or la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que l'utilisation à titre de coupleur de nouveaux composés du type 2-acylaminonapht-1-ol, 2-amidonapht-1-ol et  
20 2-sulfonylaminonapht-1-ol, comportant au moins un groupement cationique Z de formule (II) telle que définie ci-après, et pouvant être représentés par la formule (I) telle que définie ci-après, permet d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans les nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable tant à la lumière  
25 qu'aux intempéries, aux lavages, à la transpiration ou encore à la permanente.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet un composé de formule (I) suivante, ainsi  
30 que ses sels d'addition avec un acide :



(I)

dans laquelle :

- 5 -  $R_1$  représente un groupement choisi parmi  $-NR_4(C=O)R_5$ ,  $-NR_6SO_2R_7$  et  $-(C=O)NR_6R_8$ , les radicaux  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  et  $R_8$  étant tels que définis ci-après ;
- $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un atome d'halogène; un groupement Z tel que défini ci-après; un radical
- 10 comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone
- 15 peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;

étant entendu que :

- 20 - lesdits radicaux  $R_2$  et  $R_3$  ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (I) par une liaison  $-NH-NH-$ ; et que  $R_2$  et  $R_3$  ne comportent pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;
- que  $R_2$  et  $R_3$  ne peuvent représenter un radical hydroxyle ou un radical thio ;
- que  $R_2$  et  $R_3$  ne peuvent représenter, simultanément, un radical amino,
- 25 alkylamino, acylamino ou sulfonamino ;

- Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement  $-OR_9$ ,  $-SR_9$ , ou  $-NH-SO_2R_9$  dans lesquels  $R_9$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_4$ , amino et aminoalkyl en  $C_1-C_4$  ; un radical phényle, substitué ou non substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en  $C_1-C_4$ , halogène, hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_4$ , amino et aminoalkyl en  $C_1-C_4$  ; ou un radical benzyle ;

-  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un groupement Z tel que défini ci-après; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;

étant entendu que ledit groupement  $SO_2$  n'est pas directement lié à l'atome d'azote portant le radical  $R_4$  ou  $R_6$ ,

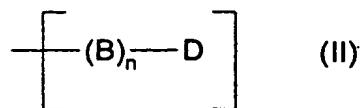
étant entendu que le groupement  $-(C=O)-$  n'est pas directement lié à l'atome d'azote portant le radical  $R_6$ ;

étant entendu que lesdits radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_8$  ne comportent pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

étant entendu que les radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_8$  ne peut représenter un radical hydroxy, un radical thio, un radical amino, un radical alcoxy, un radical alkylthio;

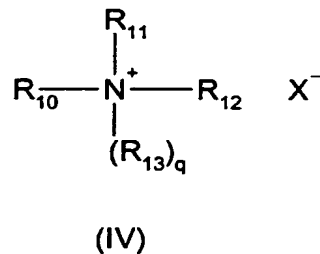
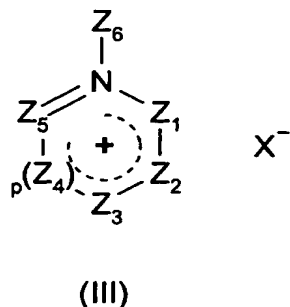
- $R_5$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un groupement Z tel que défini ci-après; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;
- étant entendu que lesdits radicaux  $R_5$  et  $R_7$  ne comportent pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;
- étant entendu que  $R_5$  ne peut pas représenter un radical hydroxyle ou un radical thio ;
- étant entendu que  $R_7$  ne peut pas représenter un radical thio ;
- étant entendu que les radicaux  $R_4$  et  $R_5$  d'une part, et les radicaux  $R_6$  et  $R_8$  d'autre part, peuvent en outre être reliés pour former, indépendamment les uns des autres, un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote et/ou d'acyle, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R étant un radical alkyle en  $C_1$ - $C_8$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit cycle ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

- Z est un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:



dans laquelle :

- 5 - n peut prendre la valeur 0 ou 1.
- B représente un radical alkyle comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical  $-SO_2$ ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; ledit radical B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- 10
- 15
- D est choisi parmi les groupements cationiques de formules (III) et (IV)
- 20 suivantes :



dans lesquelles :



- p et q peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1;

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;

5

- lorsque  $n = 0$  et  $q = 0$ , alors le groupement de formule (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire;

10 -  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  et  $Z_4$ , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{14}$  ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$ , identiques ou différents ;

15 -  $Z_5$  représente un atome d'azote ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical  $R_{14}$  ;

-  $Z_6$  peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical  $R_{14}$  ; étant entendu que  $Z_6$  est différent d'un atome d'hydrogène;

20

les radicaux  $Z_1$  ou  $Z_5$  peuvent, en outre, former avec  $Z_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ;

25 -  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être  
30 remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe  $SO_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les

uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

- 5 deux des radicaux adjacents  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  pouvant en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{14}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

10

-  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical  $R_{14}$  ;

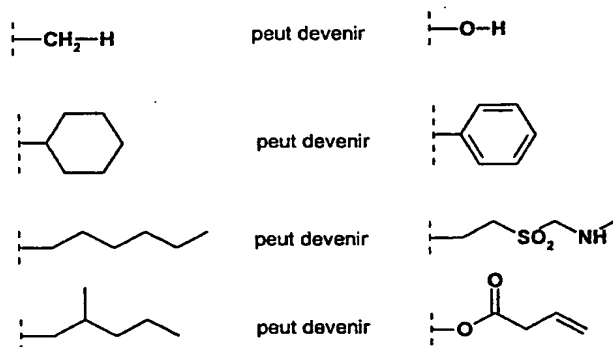
- 15 les radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  pouvant également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical  $R_{14}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

20

- $X^-$  représente un anion organique ou minéral et est de préférence choisi dans le groupe constitué par un groupement halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ;  
25 un tartrate ; un oxalate ; un alkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfonate tel que par exemple un méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyl en  $C_1$ - $C_4$  tel que par exemple un toluylsulfonate ;

- 30 étant entendu qu'au moins un des groupements  $R_1$  à  $R_3$  représente ou contient un groupement Z.

Selon l'invention, lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du ou des radicaux  $R_1$  à  $R_8$  peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et/ou que lesdits radicaux  $R_1$  à  $R_8$  peuvent contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



- 10 Selon l'invention,  $R_2$  et  $R_3$  représentent de préférence, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle ou méthoxy; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino ; un groupement  $-NH(CO)R_{15}$  dans lequel  $R_{15}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle,
- 15 butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle, cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentylpropyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle, phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle,
- 20 (trifluorométhyle)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyle)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle,

2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle,  
4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle,  
(2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-  
2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl,  
5 (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl,  
benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl,  
5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl,  
1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-  
1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, pyridinyl,  
10 chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, piperazin-2-yl, 2-chloro-  
4-(trifluorométhyl)piperimidine-5-yl, quinoxal-2-yl, benzofurazan-5-yl ;  
fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle,  
pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle,  
nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle,  
15 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle,  
hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle,  
benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle,  
1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle,  
(méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle,  
20 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane, méthoxy, éthoxy, propoxy,  
isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, hexyloxy, cyclopentyloxy,  
cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy,  
2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy,  
4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy,  
25 benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino,  
butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino,  
3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino,  
(trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino,  
4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino,  
30 naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino,  
diméthylamino, 1-pyrolidinyle, 4-morpholinyle; un groupement -NHSO<sub>2</sub>R<sub>16</sub> dans

lequel  $R_{16}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy, amino, diméthylamino;

5

Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement pour  $R_2$  et  $R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un groupement -O-E-D', -NH-E-D', -NH(CO)-D', -NH(CO)-E-D', -NH(CO)O-E-D', -NH(CO)NH-E-D' ou -NH(SO<sub>2</sub>)-E-D', dans lesquels -E- représente un bras  
 10 -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et dans lesquels D' représente les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C1-C4)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl,  
 15 N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl(C1-C4)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl ; un radical méthyle, méthoxy, amino, ou méthylamino ; ou un groupement -NH(CO) $R_{17}$  dans lequel  $R_{17}$  représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini ci-dessus ; ou un  
 20 groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino ou diméthylaminosulfonylamino.

Selon l'invention,  $R_4$  représente de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$ , éventuellement séparés de l'azote du  
 25 groupement -NR<sub>4</sub>(C=O) $R_5$  par un groupement -(CO)-.

On entend par groupement  $A_1$  un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement  $A_2$ , un  
 30 groupement  $A_4$ , un groupement  $A_5$ , être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements

N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)amino, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)amino, alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro.

5

On entend par groupement A<sub>2</sub>, un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle et cyano.

10

On entend par groupement A<sub>3</sub> des groupements hétéroaromatiques choisis parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazoltriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, lesdits groupements hétéroaromatiques étant substitués ou non substitués par 1 à 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alcoxycarbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy.

15

20

On entend par groupement A<sub>4</sub>, un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, un radical norbornanyle, portant ou non une double liaison et substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alcoxycarbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy.

25

On entend par groupement A<sub>5</sub> un hétérocycle choisi parmi les cycles dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle,

30

tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, 5 iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle et azépiny.

Parmi ces radicaux,  $R_4$  représente plus particulièrement un atome d'hydrogène; 10 un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 15 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl; ou un groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

De façon encore plus préférentielle,  $R_4$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

20

Selon l'invention,  $R_5$  désigne de préférence un atome d'hydrogène, un groupement amino; un groupement Z; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis précédemment, éventuellement séparé du carbone (en position 2) de la fonction amide du composé de formule (I) par un groupement -O-, -NH, 25 -NAlkyl( $C_1$ - $C_3$ )-, -(CO)-.

Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement pour  $R_5$  un groupement Z ou un radical choisi dans le groupe (G1) tel que défini précédemment.

30 De façon encore plus préférentielle,  $R_5$  représente un groupement Z; un radical choisi dans le groupe (G3) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle,

allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, 5 éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, 4-morpholinyle.

De façon encore plus préférentielle,  $R_5$  représente un groupement -D', -E-D', -O-E-D' ou -NH-E-D' dans lesquels -E- représente un bras  $-(CH_2)_q-$ , q étant un 10 nombre entier égal à 1 ou 2, et D' un groupement tel que défini précédemment ; un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino et 1-pyrrolidinyle.

15 Lorsque  $R_4$  et  $R_5$  forment un cycle, ledit cycle est de préférence choisi parmi les groupements 2-pyrrolidinon-1-yl, méthyl-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-carboxy-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-méthoxycarbonyl-2-pyrrolidinone-1-yl, pyrazolinone-1-yl, succinimide-1-yl, 3,5-dicétopyrazolidin-1-yl, oxindolin-1-yl, maléimide-1-yl, isoindole-1,3-dione-2-yl, 2-pipéridinone-1-yl et glutarimide-1-yl.

20 Selon l'invention,  $R_6$  représente de préférence un atome d'hydrogène ou un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que précédemment définis.

On préfère plus particulièrement pour  $R_6$  un atome d'hydrogène; un radical 25 méthyle, éthyle, isopropyle, allyle; phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 30 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyle ; un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.



Encore plus particulièrement,  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

Selon l'invention,  $R_8$  désigne de préférence un groupement Z ; un atome  
5 d'hydrogène ou un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que précédemment définis.

On préfère plus particulièrement pour  $R_8$  un groupement Z ; un atome  
d'hydrogène; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle; phényle, benzyle,  
10 fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle,  
bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle,  
3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle,  
4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle,  
1-naphtométhyle ou 2-naphtométhyle ; un groupement 2-hydroxéthyle,  
15 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

De façon encore plus préférentielle,  $R_8$  représente un atome d'hydrogène ou un  
radical méthyle, un groupement -D', -E-D', dans lesquels -E- représente un bras  
-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D' un groupement tel que  
20 défini précédemment.

Lorsque  $R_6$  et  $R_8$  forment un cycle, ledit cycle est de préférence choisi parmi les  
groupements pyrrolidinyl, pipéridinyl, morpholinyl, pyrazolyl, isoxazolyl,  
imidazolyl, thiazolyl, indolyl, indolidinyl, indazolyl, pyrazolotriazolyl,  
25 pyrrolotriazolyl, pyrazoloimidazolyl, pyrazolidinyl, thiomorpholinyl, thiazolyl et  
pyrazinyl.

Selon l'invention,  $R_7$  désigne de préférence, un groupement amino; un  
groupement Z ; un groupement  $A_1$ , un groupement  $A_2$ ; un groupement  $A_3$ , un  
30 groupement  $A_4$  ou un groupement  $A_5$  tels que définis précédemment,

éventuellement séparé du soufre du groupe sufonyl du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou NAlkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-.

Parmi ces radicaux, on préfère plus particulièrement pour R<sub>7</sub> un groupement Z ,  
5 un des radicaux listés dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy, amino et diméthylamino.

De façon encore plus préférentielle, R<sub>7</sub> représente un groupement -D', -E-D' ou  
10 -NH-E-D', dans lesquels -E- représente un bras -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D' un groupement tel que défini précédemment; un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino.

Selon l'invention, Y représente de préférence un radical choisi dans le groupe  
15 comprenant : un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, de brome ; les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, phénoxy ; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>; -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OMe, -OCH<sub>2</sub>(CO)OEt, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H et NHSO<sub>2</sub>Me.

20 Parmi ces radicaux, on préfère particulièrement pour Y, les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, de chlore, le groupement méthoxy, -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OMe.

Le groupement D peut être choisi parmi notamment les groupements  
25 imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, isothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium,  
30 benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium,

tetrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

5

De façon encore plus préférentielle, le groupement D peut être choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-dimétylpipérazinium-1-yl.

Parmi les composés de formule (I), on préfère particulièrement ceux dans lesquels :

i) - le radical R<sub>1</sub> représente un radical choisi dans le groupe (G5) constitué par un radical acétylamino, méthanesulfonylamino, amido, méthylamido, un groupement -NH-C(O)-CH<sub>2</sub>-D1, un groupement -NH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-D1, un groupement -(CO)-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-D1, dans lesquels D1 représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, triazolinium-1-yl, pyridinium-1-yl ou triméthylammonium-N-yl;

- le radical R<sub>2</sub> est en position 5 et représente un radical choisi dans le groupe (G6) constitué par un radical amino, méthylamino, acétylamino, méthanesulfonylamino, un groupement -NH-[C(O)]<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>-D1 dans lequel m représente 0 ou 1, ou un groupement -NH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-D1,

- le radical R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène;

- le radical Y représente un radical choisi dans le groupe (G7) constitué par un atome d'hydrogène, un radical chlore et un radical méthoxy ;

30

ou

- ii) - le radical  $R_1$  représente un radical choisi dans le groupe (G5) tel que défini ci-dessus;  
- le radical  $R_2$  est situé en position 8 et représente un radical choisi dans le groupe (G6) tel que défini ci-dessus;  
5 - le radical  $R_3$  représente un atome d'hydrogène;  
- le radical Y représente un radical choisi dans le groupe (G7) tel que défini ci-dessus.

ou

10

- iii) - le radical  $R_1$  représente un radical choisi dans le groupe (G5) tel que défini ci-dessus;  
- les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  représentent un atome d'hydrogène;  
- le radical Y représente un radical choisi dans le groupe (G7) tel que  
15 défini ci-dessus.

Parmi les composés de formule (I) conforme à l'invention, on peut tout particulièrement citer :

- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;  
20 - le dichlorure de 3-[(1-hydroxy-5-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;  
- le dichlorure de 3-[(1-hydroxy-8-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;  
25 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;  
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;  
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;  
30 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-

- méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-5-yl carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-yl carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 5 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 10 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-yl carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-8-yl carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-yl carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-5-(2-(pyridinium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 20 - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-8-(2-(pyridinium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-5-

- ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 10 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-5-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-8-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-yl carbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-yl carbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 et leurs sels d'addition avec un acide

Ces nouveaux composés de formule (I) peuvent être préparés selon des méthodes bien connues de l'état de la technique et décrites par exemple dans  
20 les demandes de brevet ou brevets JP95-303798, JP01186859, JP63258843, DD285095

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en  
25 particulier des fibres kératiniques humaines telles que le cheveux.

Un autre objet de l'invention est une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu  
30 approprié pour la teinture :  
- au moins une base d'oxydation, et

- au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) telle que ci-dessus définie, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

5 Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

10 Comme indiqué précédemment, la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les composés de formule (I) conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes dans des nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations  
15 obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des intempéries, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles sont de  
20 préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

25 Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl  
30 paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)



paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la  
5 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy  
10 paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la  
15 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy  
20 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl)  
25 éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl

pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, les compositions tinctoriales renfermant une ou plusieurs paraphénylènediamines et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation hétérocycliques sont particulièrement préférées.

- 5 La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 10 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les  
15 dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le  
20 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,  
25 la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale  
30 et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau.

10 A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le

15 phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

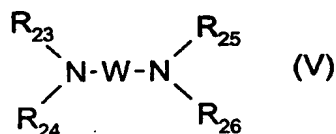
Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

5



dans laquelle W est un reste propylène substitué ou non substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; R<sub>23</sub>, R<sub>24</sub>, R<sub>25</sub> et R<sub>26</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle  
10 en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

15

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères  
20 anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non  
25 modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées

intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 5 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.
- 15 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.
- 20 Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une
- 25 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- 30 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on

peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les  
5 pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la  
10 composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

15 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

20 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

25 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être  
30 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange

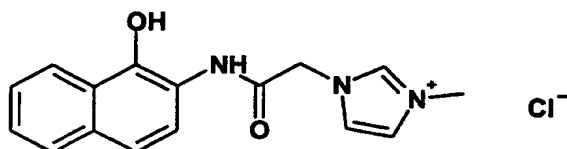


souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

## EXEMPLES DE PREPARATION

### EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du chlorure de 3-[(1-hydroxy-naphtalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium.



5

#### a) Préparation du 2-chloro-N-(1-hydroxy-naphtalèn-2-yl)-acétamide

A une suspension de 5 g de chlorhydrate de 2-amino-1-naphtol (25,4 mmoles)  
10 et de 5,08 g de carbonate de calcium dans 200 ml de dioxane, sous agitation et sous atmosphère inerte, ont été ajoutés goutte à goutte, 2 ml de chlorure de chloroacétyle (25,4 mmoles). Le milieu réactionnel a été agité à 40°C pendant 1 heure 30 minutes, refroidi à 15°C, filtré sur verre fritté et les sels minéraux ont été rincés deux fois à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques combinées ont  
15 été concentrées jusqu'à apparition d'un insoluble. Le concentrat a été versé sur 250 ml d'eau glacée. Le précipité formé a été essoré, lavé à l'eau et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 3,58 g de 2-chloro-N-(1-hydroxy-naphtalèn-2-yl)-acétamide sous la forme d'une poudre beige avec un rendement de 60%.

20

#### b) Préparation du chlorure de 3-[(1-hydroxy-naphtalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

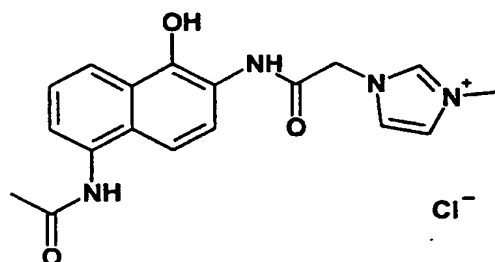
Une solution de 2-chloro-N-(1-hydroxy-naphtalèn-2-yl)-acétamide obtenu  
25 ci-dessus à l'étape précédente (2g ; 8,4 mmoles) et de N-méthyl-imidazole (1,4 ml ; 17 mmoles) dans 30 ml de tétrahydrofurane a été chauffée au reflux pendant 5 heures. Le précipité formé a été essoré, lavé deux fois au tétrahydrofurane et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 1,79 g

de chlorure de 3-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium sous la forme d'une poudre beige avec un rendement de 67%, et un point de fusion de 130°C.

5 L'analyse élémentaire calculée pour  $C_{16}H_{16}N_3O_2Cl$  était la suivante :

	%	C	H	N	O	Cl
Trouvé		60,28	5,08	12,90	10,83	11,24
Calculé		60,48	5,08	13,22	10,07	11,16

10 **EXEMPLE DE PREPARATION 2: Synthèse du chlorure de 3-[(5-acétylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium.**



a) Préparation du N-(5-hydroxy-naphthalèn-1-yl)-acétamide

15

A une solution de 5-amino-1-napthol (17,6 g ; 0,11 mole) dans 500 ml de dioxane, sous agitation et sous atmosphère inerte, ont été ajoutés 11 g de carbonate de calcium (0,11 mole) et, goutte à goutte, 8 ml de chlorure de chloroacétyle (0,112 mole). Le milieu réactionnel a été chauffé à 80°C pendant 20 2 heures 30 minutes. La suspension a été refroidie à température ambiante, filtrée sur verre fritté et les sels minéraux ont été rincés deux fois au dioxane. Le mélange des solutions organiques a été concentré jusqu'à l'apparition d'un insoluble, puis versé sur 400 ml d'eau glacée. Le précipité formé a été essoré,

lavé une fois à l'eau et une fois au pentane. La poudre brune obtenue a été séchée sous vide jusqu'à poids constant pour donner 16,8 g de N-(5-hydroxy-naphthalèn-1-yl)-acétamide avec un rendement de 76%.

5    b) Préparation du N-(5-hydroxy-6-nitroso-naphthalèn-1-yl)-acétamide

Une solution marron de N-(5-hydroxy-naphthalèn-1-yl)-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente, (25 g, 0,124 mole) et de chlorure de zinc anhydre (25 g, 0,183 mole) dans 125 ml d'éthanol a été chauffée à 50°C. Une solution  
10 de nitrite de sodium (8,75 g, 0,127 mole) dans 17,5 ml d'eau a été introduite goutte à goutte dans la suspension. Le milieu réactionnel a été chauffé à 60°C pendant 2 heures, puis refroidi à 20°C et le précipité formé a été essoré, lavé trois fois à l'éthanol, puis versé par petites spatulées sur 50 ml d'acide chlorhydrique (35%) sous agitation à 15°C. Le milieu a été agité pendant 1  
15 heure puis 50 ml d'eau à 2°C ont été ajoutés lentement. Le précipité a été essoré et lavé 4 fois à l'eau. La poudre verte obtenue a été séchée sous vide jusqu'à poids constant pour donner 24,4 g de N-(5-hydroxy-6-nitroso-naphthalèn-1-yl)-acétamide avec un rendement de 86%.

20    c) Préparation du N-(5-hydroxy-6-amino-naphthalèn-1-yl)-acétamide

3 g de N-(5-hydroxy-6-nitroso-naphthalèn-1-yl)-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente (13 mmoles) ont été dissout dans 30 ml d'une solution aqueuse de soude à 10%. Le milieu réactionnel a été refroidi à 15°C et de  
25 l'hydrosulfite de sodium (7 g, 67 mmoles) a été ajouté par petites spatulées en conservant la température à 15-20°C. Le milieu réactionnel a été refroidi à 0°C, et le pH ajusté à pH=7,05 par 5,5 ml d'une solution 6N d'acide chlorhydrique. Le précipité a été essoré, lavé trois fois à l'eau et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 1,7 g de N-(5-hydroxy-6-amino-naphthalèn-1-yl)-  
30 acétamide avec un rendement de 59%.

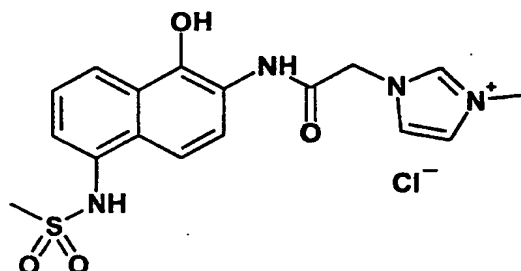
d) Préparation du N-(5-acétylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-yl)-2-chloro-acétamide

Dans une suspension de 1,3 g de N-(5-hydroxy-6-amino-naphthalèn-1-yl)-  
5 acétamide obtenu ci-dessus à l'étape c), (6 mmoles) et de 0,6 g de carbonate  
de calcium (6 mmoles) dans 50 ml de dioxane, sous agitation et sous  
atmosphère inerte, a été introduit 0,48 ml de chlorure de chloroacétyle  
(6 mmoles). Le milieu réactionnel a été agité pendant 3 heures à reflux, puis  
refroidi à 30°C. Le milieu réactionnel a été dilué par 400 ml d'eau, et extrait  
10 trois fois par 200 ml d'acétate d'éthyle. Les phases organiques combinées ont  
été séchées sur sulfate de sodium et concentrées à sec pour donner 0,67 g de  
N-(5-acétylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-yl)-2-chloro-acétamide sous la forme  
d'une poudre rose, avec un rendement de 38%.

15 e) Préparation du chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium

Dans une solution de N-(5-acétylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-yl)-2-chloro-  
acétamide obtenu ci-dessus à l'étape d), (0,9 g, 3 mmoles) dans 20 ml de  
20 dioxane a été introduit 0,25 ml de N-méthylimidazole (3,1 mmoles). Le milieu  
réactionnel a été chauffé au reflux pendant 7 heures et 30 minutes. Le précipité  
formé a été essoré, lavé abondamment au dioxane, et séché sous vide jusqu'à  
poids constant pour donner 0,82g de chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-acétylamino-  
naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium sous la forme  
25 d'une poudre rouge fondant à 168°C et avec un rendement de 73%. L'analyse  
en spectroscopie de masse cation :  $m/z = 338$  du produit obtenu était conforme  
à celle du produit obtenu.

**EXEMPLE DE PREPARATION 3 : Synthèse du chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthan sulfonylamin -naphthalèn-2-ylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium.**



5

**a) Préparation du N-(5-méthanesulfonylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-yl)-2-chloro-acétamide**

Dans une suspension de 1g de N-(5-hydroxy-6-amino-naphthalèn-1-yl)-méthanesulfonamide (4 mmoles, préparé selon le procédé décrit dans le brevet US 4,956,456) et de 0,4 g de carbonate de calcium (4 mmoles) dans 50 ml de dioxane, sous agitation et sous atmosphère inerte, a été introduit 0,32 ml de chlorure de chloroacétyle (4 mmoles). Le milieu réactionnel a été agité pendant 2 heures à 85°C, puis refroidi à 30°C. La suspension a été filtrée sur verre fritté, et les sels minéraux ont été rincés deux fois avec un minimum de dioxane. Les phases organiques combinées ont été versées sur 100 ml d'eau glacée. Le précipité formé a été essoré, lavé deux fois à l'eau et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 1,12 g de N-(5-méthanesulfonylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-yl)-2-chloro-acétamide sous la forme d'une poudre rose, avec un rendement de 84%.

20

**b) Préparation du chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium**

Dans une solution de N-(5-méthanesulfonylamino-1-hydroxy-naphthalèn-2-yl)-2-chloro-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente (1 g, 3 mmoles)

25

dans 20 ml de tétrahydrofurane a été introduit 0,25 ml de N-méthylimidazole (3,1 mmoles). Le milieu réactionnel a été chauffé au reflux pendant 8 heures. Le précipité formé a été essoré, lavé abondamment au dioxane, et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 0,86 g de chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium sous la forme poudre brune fondant à 198°C, avec un rendement de 70%. L'analyse en spectroscopie de masse cation :  $m/z = 375$  du produit obtenu était conforme à celle du produit attendu.

10

## EXEMPLES D'APPLICATION

### EXEMPLES DE TEINTURE 1 à 7 EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales conformes à l'invention suivantes, (teneurs en grammes) :

15

[illegible]



(\*) Support de teinture commun n° 1 :

	- Alcool benzylique	2,0	g
5	- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène	3,0	g
	- Ethanol à 96°	20,0	g
	- Alkyl (C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> ) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), tamponnée par du citrate d'ammonium, vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la		
10	société SEPPIC	6,0	g
	- Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>	10,0	g
	- Métabisulfite de sodium à 35% de matière active	0,228	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
15	Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.		
20	Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.		

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

25

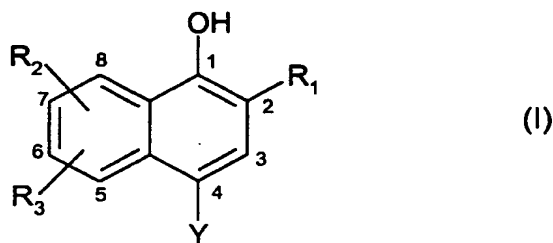
30

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obt nu
1	$10 \pm 0,2$	Châtain clair légèrement violet
2	$10 \pm 0,2$	Châtain clair violine légèrement irisé
3	$10 \pm 0,2$	Bleu
4	$10 \pm 0,2$	Châtain cendré
5	$10 \pm 0,2$	Blond foncé irisé cuivré
6	$10 \pm 0,2$	Châtain violine légèrement irisé
7	$10 \pm 0,2$	Bleu légèrement cendré

## REVENDICATIONS

1. Composé de formule (I) suivante, ainsi que ses sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un groupement choisi parmi -NR<sub>4</sub>(C=O)R<sub>5</sub>, -NR<sub>6</sub>SO<sub>2</sub>R<sub>7</sub> et  
10 -(C=O)NR<sub>6</sub>R<sub>8</sub>, les radicaux R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> étant tels que définis ci-après ;

- R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un  
atome d'halogène; un groupement Z tel que défini ci-après; un radical  
comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les  
15 ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3  
à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou  
plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à  
des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone  
peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par  
20 un groupement SO<sub>2</sub>, et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment  
les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;

étant entendu que :

- lesdits radicaux R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la  
25 formule (I) par une liaison -NH-NH-; et que R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ne comportent pas de  
liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso ;

- que  $R_2$  et  $R_3$  ne peuvent représenter un radical hydroxyle ou un radical thio ;
  - que  $R_2$  et  $R_3$  ne peuvent représenter, simultanément, un radical amino, alkylamino, acylamino ou sulfonylamino ;
- 5 - Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement  $-OR_9$ ,  $-SR_9$ , ou  $-NH-SO_2R_9$  dans lesquels  $R_9$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_8$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène,
- 10 un radical hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_4$ , amino et aminoalkyl en  $C_1-C_4$  ; un radical phényle, substitué ou non substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en  $C_1-C_4$ , halogène, hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_4$ , amino et aminoalkyl en  $C_1-C_4$  ; ou un radical benzyle ;
- 15 -  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un groupement Z tel que défini ci-après; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une
- 20 ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être
- 25 substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;  
étant entendu que ledit groupement  $SO_2$  n'est pas directement lié à l'atome d'azote portant le radical  $R_4$  ou  $R_6$ ,  
étant entendu que le groupement  $-(C=O)-$  n'est pas directement lié à l'atome d'azote portant le radical  $R_6$ ;
- 30 étant entendu que lesdits radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_8$  ne comportent pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

étant entendu que les radicaux  $R_4$ ,  $R_6$  et  $R_8$  ne peut représenter un radical hydroxy, un radical thio, un radical amino, un radical alcoxy, un radical alkylthio;

- 5 -  $R_5$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques),  
10 dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ;

- étant entendu que lesdits radicaux  $R_5$  et  $R_7$  ne comportent pas de liaisons  
15 peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

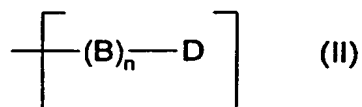
étant entendu que  $R_5$  ne peut pas représenter un radical hydroxyle ou un radical thio ;

étant entendu que  $R_7$  ne peut pas représenter un radical thio ;

- 20 étant entendu que les radicaux  $R_4$  et  $R_5$  d'une part, et les radicaux  $R_6$  et  $R_8$  d'autre part, peuvent en outre être reliés pour former, indépendamment les uns des autres, un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote et/ou d'acyle, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R étant un radical  
25 alkyle en  $C_1$ - $C_8$ , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un  
30 atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement  $SO_2$ , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être

substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit cycle ne comportant pas de liaisons peroxydes ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

- Z est un groupement cationique représenté par la formule (II) suivante:



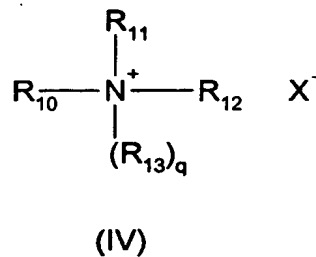
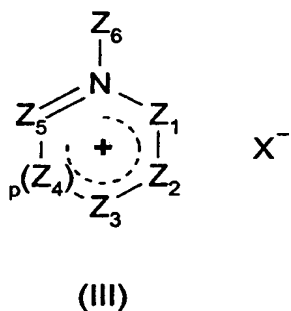
5

dans laquelle :

- n peut prendre la valeur 0 ou 1.

- 10 - B représente un radical alkyle comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou  
15 plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical -SO<sub>2</sub>; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; ledit radical B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou  
20 nitroso ;

- D est choisi parmi les groupements cationiques de formules (III) et (IV) suivantes :



dans lesquelles :

- p et q peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1;

5

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;

10 - lorsque n = 0 et q = 0, alors le groupement de formule (IV) peut être relié au composé de formule (I) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire;

15 - Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> et Z<sub>4</sub>, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R<sub>14</sub> ; un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R<sub>14</sub>, identiques ou différents ;

20 - Z<sub>5</sub> représente un atome d'azote ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R<sub>14</sub> ;

- Z<sub>6</sub> peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R<sub>14</sub> ; étant entendu que Z<sub>6</sub> est différent d'un atome d'hydrogène;

les radicaux  $Z_1$  ou  $Z_5$  peuvent, en outre, former avec  $Z_6$  un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ;

- 5 -  $R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ; un groupement  $Z$  ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être  
10 remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe  $SO_2$ , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro et nitroso;

15

- deux des radicaux adjacents  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$  et  $Z_5$  pouvant en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non  
20 substitué par un radical  $R_{14}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

-  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$ , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical  $R_{14}$  ;

- 25 les radicaux  $R_{10}$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  et  $R_{13}$  pouvant également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux  $R_{14}$  identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non  
30 substitué par un radical  $R_{14}$  ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;



- X<sup>-</sup> représente un anion organique ou minéral.

étant entendu qu'au moins un des groupements R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub> représente ou contient un groupement Z.

5

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle ou méthoxy; un radical amino, méthylamino, 2-hydroxyéthylamino ; un groupement -NH(CO)R<sub>15</sub> dans lequel
- 10 R<sub>15</sub> représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle, cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle,
- 15 allyle, 3-butenyle, phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-
- 20 1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl,
- 25 thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-
- 30 3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, piperazin-2-yl, 2-chloro-4-(trifluorométhyl)piperimidine-

5-yl, quinoxal-2-yl, benzofurazan-5-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane, méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxo, hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un groupement -NHSO<sub>2</sub>R<sub>16</sub> dans lequel R<sub>16</sub> représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy, et amino, diméthylamino.

3. Composé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ; un groupement -O-E-D', -NH-E-D', -NH(CO)-D', -NH(CO)-E-D', -NH(CO)O-E-D', -NH(CO)NH-E-D' ou -NH(SO<sub>2</sub>)-E-D', dans lesquels -E- représente un bras -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et dans lesquels D' représente

les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-  
 imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl,  
 N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-3-yl,  
 N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl) pyridinium-2-yl,  
 5 N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl,  
 pyridinium-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl ou  
 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl ; un radical méthyle, méthoxy, amino, ou  
 méthylamino ; ou un groupement -NH(CO)R<sub>17</sub> dans lequel R<sub>17</sub> représente un  
 des radicaux listés dans le groupe (G<sub>2</sub>) tel que défini à la revendication 2 ; ou  
 10 un groupement méthanesulfonylamino, éthanesulfonylamino ou  
 diméthylaminosulfonylamino.

4. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
 caractérisé par le fait que R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou un  
 15 groupement A<sub>1</sub> constitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié,  
 pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué  
 ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A<sub>2</sub>, un  
 groupement A<sub>4</sub>, un groupement A<sub>5</sub> tels que définis ci-après, être substitué ou  
 non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis  
 20 parmi les groupements N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)amino, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-N-alkyl(C<sub>1</sub>-  
 C<sub>3</sub>)amino, alkoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino,  
 uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy,  
 et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle,  
 fluoro ou chloro ; un groupement A<sub>2</sub> constitué par un groupement aromatique  
 25 de type phényle ou naphtyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à  
 trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements  
 méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro,  
 bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle et  
 cyano ; un groupement A<sub>3</sub> constitué par un groupement hétéroaromatique  
 30 choisi parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle,  
 thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle,

pyrazolyle, pyrazolotriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyne, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, lesdits

5 groupements hétéroaromatiques étant substitués ou non substitués par 1 à 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy ; un groupement A<sub>4</sub> constitué par un radical cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, un radical norbornanyle, portant

10 ou non une double liaison et substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy ; ou un groupement A<sub>5</sub> constitué par un hétérocycle choisi parmi les cycles dihydrofuranyne,

15 tétrahydrofuranyne, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényne, tétrahydrothiophényne, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyne, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle,

20 iminothiolane, dioxolanyne, pentalactone, dioxanyne, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyle, pyrazinyle, pipérazinyle et azépinyne ; lesdits groupement A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> et/ou A<sub>5</sub> éventuellement séparés de l'azote du groupement -NR<sub>4</sub>(C=O)R<sub>5</sub> par un groupement -(CO)-.

25

5. Composé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyne, phényne, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle,

30 (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle,

4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; ou un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que  $R_5$  désigne un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 4, éventuellement séparés du carbone (en position 2) de la fonction amide du composé de formule (I) par un groupement -O-, -NH, -NAlkyl( $C_1$ - $C_3$ )-, -(CO)-.

10

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que  $R_5$  représente un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (G3) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, piperazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 4-morpholinyle.

20

8. Composé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que  $R_5$  représente un groupement -D', -E-D', -O-E-D' ou -NH-E-D' dans lesquels -E- représente un bras  $-(CH_2)_q$ , q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D' un groupement tel que défini à la revendication 3 ; ou un radical choisi dans le groupe (G4) constitué par un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino et 1-pyrrolidinyle.

25

9. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que  $R_4$  et  $R_5$  forment un cycle, ledit cycle étant choisi parmi les groupements 2-pyrrolidinon-1-yl, méthyl-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-carboxy-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-méthoxycarbonyl-2-pyrrolidinone-1-yl,

30

pyrazolinone-1-yl, succinimide-1-yl, 3,5-dicétopyrazolidin-1-yl, oxindolin-1-yl, maléimide-1yl, isoindole-1,3-dione-2-yl, 2-pipéridinone-1-yl et glutarimide-1-yl.

10. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisé par le fait que  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 4.

11. Composé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que  $R_6$   
représente un atome d'hydrogène; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle;  
10 phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyle ;  
15 un groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

12. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
caractérisé par le fait que  $R_8$  désigne un groupement Z ; un atome d'hydrogène  
ou un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 4.

20

13. Composé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que  $R_8$   
représente un groupement Z ; un atome d'hydrogène; un radical méthyle,  
éthyle, isopropyle, allyle; phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle,  
difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle,  
25 méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle ou 2-naphtométhyle ; un groupement 2-hydroxéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

30

14. Composé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; un groupement -D', -E-D', dans lesquels -E- représente un bras  $-(CH_2)_q-$ , q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D' un groupement tel que défini à la revendication 3.

5

15. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que  $R_6$  et  $R_8$  forment un cycle choisi parmi les groupements pyrrolidiny, pipéridiny, morpholiny, pyrazoly, isoxazoly, imidazoly, thiazoly, indoly, indolidiny, indazoly, pyrazolotriazoly, pyrrolotriazoly, pyrazoloimidazoly, pyrazolidiny, thiomorpholiny, thiazoly et pyraziny.

10

16. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que  $R_7$  désigne un groupement amino; un groupement Z ; un groupement  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  ou  $A_5$  tels que définis à la revendication 4, éventuellement séparés du soufre du groupe sulfonyle du composé de formule (I) par un groupement -NH, ou NAlkyl( $C_1-C_3$ ).

15

17. Composé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que  $R_7$  représente un groupement Z, un des radicaux listés dans le groupe (G4) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy, amino et diméthylamino.

20

18. Composé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que  $R_7$  représente un groupement -D', -E-D' ou -NH-E-D', dans lesquels -E- représente un bras  $-(CH_2)_q-$ , q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D' un groupement tel que défini à la revendication 3 ; ou un radical méthyle, éthyle ou diméthylamino.

25

30

19. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que Y représente de préférence un radical choisi dans le groupe comprenant : un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, de brome ; les groupements méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, phénoxy ; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe; -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>; -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OMe, -OCH<sub>2</sub>(CO)OEt, -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H et NHSO<sub>2</sub>Me.
20. Composé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que Y représente un radical choisi dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène, de chlore, le groupement méthoxy, -OCH<sub>2</sub>(CO)OH, -OCH<sub>2</sub>(CO)OMe.
21. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que D est choisi parmi les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, isothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazolotriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium, tetrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.
22. Composé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que D est choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl,



pyridinium-1-yl, trialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

23. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
5 caractérisé par le fait qu'il est choisi parmi ceux dans lesquels :

i) - le radical R<sub>1</sub> représente un radical choisi dans le groupe (G5) constitué par un radical acétylamino, méthanesulfonylamino, amido, ou méthylamido, un  
groupe -NH-C(O)-CH<sub>2</sub>-D1, un groupe -NH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-D1, un  
10 groupe -(CO)-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-D1, dans lesquels D1 représente un  
groupe 3-méthylimidazolidinium-1-yl, triazolium-1-yl, pyridinium-1-yl ou  
triméthylammonium-N-yl;

- le radical R<sub>2</sub> est en position 5 et représente un radical choisi dans le  
groupe (G6) constitué par un radical amino, méthylamino, acétylamino,  
15 méthanesulfonylamino, un groupe -NH-[C(O)]<sub>m</sub>-CH<sub>2</sub>-D1 dans lequel m  
représente 0 ou 1, ou un groupe -NH-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-D1,

- le radical R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène;

- le radical Y représente un radical choisi dans le groupe (G7) constitué  
par un atome d'hydrogène, un radical chlore et un radical méthoxy.

20

ou

ii) - le radical R<sub>1</sub> représente un radical choisi dans le groupe (G5) tel que  
défini ci-dessus;

25 - le radical R<sub>2</sub> est situé en position 8 et représente un radical choisi dans  
le groupe (G6) tel que défini ci-dessus;

- le radical R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène;

- le radical Y représente un radical choisi dans le groupe (G7) tel que  
défini ci-dessus.

30

ou

- iii) - le radical  $R_1$  représente un radical choisi dans le groupe (G5) tel que défini ci-dessus ;
- les radicaux  $R_2$  et  $R_3$  représentent un atome d'hydrogène;
- le radical Y représente un radical choisi dans le groupe (G7) tel que
- 5 défini ci-dessus.

24. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - le dichlorure de 3-[(1-hydroxy-5-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le dichlorure de 3-[(1-hydroxy-8-(2-(3-méthyl-1H-imidazol-3-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-yl

- carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-8-yl
  - 5 carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 3-[(1-hydroxy-8-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-yl carbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-3H-imidazol-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-5-(2-(pyridinium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-
  - 10 2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-8-(2-(pyridinium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-
  - 20 méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-
  - 30 ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-

- méthyl]-pyridinium ;
- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-pyridinium ;
  - 5 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-5-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 10 - le dichlorure de 1-[(1-hydroxy-8-(2-(1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium-1-yl)acétyl)amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 15 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 20 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-5-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-5-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-amino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 25 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-acétylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - 30 - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-acétylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;

- le chlorure de 1-[(1-hydroxy-2-méthoxycarbonylamino-naphthalèn-8-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
  - le chlorure de 1-[(1-hydroxy-8-méthanesulfonylamino-naphthalèn-2-ylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 et leurs sels d'addition avec un acide
25. Composé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates,
- 10 les tartrates, les lactates et les acétates.
26. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 24, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.
- 15
27. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :
- au moins une base d'oxydation, et
- 20 - au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 25.
28. Composition selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide
- 25 représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les
- 30 bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 29, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

5 31. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 30, caractérisée par le fait qu'elle renferme en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou un ou  
10 plusieurs colorants directs.

32. Composition selon la revendication 31, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

15 33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

20 34. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 27 à 33, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté  
25 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

30 35. Procédé selon la revendication 34, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, et les enzymes.

36. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 27 à 33 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internet: Application No  
PCT/FR 00/00140

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C07C233/90 C07D213/20 C07D295/14 A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D C07C A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 565 (P-1143), 17 December 1990 (1990-12-17) -& JP 02 244041 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 28 September 1990 (1990-09-28) * page 12, composés 1,2; page 13, composé 11 *	1,2, 10-14,25
A	US 5 344 463 A (A. CHAN, ET AL.) 6 September 1994 (1994-09-06) column 2	1,26,27, 34
A	US 5 849 042 A (M.-I. LIM, ET AL.) 15 December 1998 (1998-12-15) column 2	1,26,27, 34
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;">           "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance            "E" earlier document but published on or after the international filing date            "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)            "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means            "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed         </div> <div style="width: 45%;">           "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention            "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone            "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.            "&amp;" document member of the same patent family         </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13 April 2000</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27/04/2000</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">English, R</div>



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00140

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 672 180 A (M.-I. LIM, ET AL.) 30 September 1997 (1997-09-30) column 1 -column 2	1,26,27, 34
A	EP 0 345 728 A (KAO) 13 December 1989 (1989-12-13) page 2	1,26,27, 34
A	GB 1 563 674 A (HENKEL) 26 March 1980 (1980-03-26) page 1 -page 2	1,26,27, 34

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat / Application No

PCT/FR 00/00140

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 02244041 A	28-09-1990	JP 2881233 B	12-04-1999
US 5344463 A	06-09-1994	CA 2121000 A	18-11-1994
		DE 69412374 D	17-09-1998
		DE 69412374 T	06-05-1999
		EP 0630642 A	28-12-1994
		JP 6329522 A	29-11-1994
		SG 46357 A	20-02-1998
US 5849042 A	15-12-1998	EP 0920854 A	09-06-1999
		JP 11228853 A	24-08-1999
US 5672180 A	30-09-1997	US 5529583 A	25-06-1996
EP 0345728 A	13-12-1989	AT 111342 T	15-09-1994
		DE 68918161 D	20-10-1994
		DE 68918161 T	13-04-1995
		ES 2063785 T	16-01-1995
		JP 1997132 C	08-12-1995
		JP 2076806 A	16-03-1990
		JP 7020852 B	08-03-1995
		US 5047066 A	10-09-1991
GB 1563674 A	26-03-1980	DE 2706029 A	17-08-1978
		AT 360166 B	29-12-1980
		AT 94978 A	15-05-1980
		BE 863848 A	10-08-1978
		CH 632160 A	30-09-1982
		DK 30078 A,B,	13-08-1978
		FR 2380025 A	08-09-1978
		IT 1092416 B	12-07-1985
		NL 7800735 A	15-08-1978
		SE 447338 B	10-11-1986
		SE 7800740 A	13-08-1978

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/00140

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C233/90 C07D213/20 C07D295/14 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07D C07C A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 565 (P-1143), 17 décembre 1990 (1990-12-17) -& JP 02 244041 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 28 septembre 1990 (1990-09-28) * page 12, composés 1,2; page 13, composé 11 *	1,2, 10-14,25
A	US 5 344 463 A (A. CHAN, ET AL.) 6 septembre 1994 (1994-09-06) colonne 2	1,26,27, 34
A	US 5 849 042 A (M.-I. LIM, ET AL.) 15 décembre 1998 (1998-12-15) colonne 2	1,26,27, 34
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

English, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/00140

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 672 180 A (M.-I. LIM, ET AL.) 30 septembre 1997 (1997-09-30) colonne 1 -colonne 2	1,26,27, 34
A	EP 0 345 728 A (KAO) 13 décembre 1989 (1989-12-13) page 2	1,26,27, 34
A	GB 1 563 674 A (HENKEL) 26 mars 1980 (1980-03-26) page 1 -page 2	1,26,27, 34

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/00140

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 02244041 A	28-09-1990	JP 2881233 B	12-04-1999
US 5344463 A	06-09-1994	CA 2121000 A	18-11-1994
		DE 69412374 D	17-09-1998
		DE 69412374 T	06-05-1999
		EP 0630642 A	28-12-1994
		JP 6329522 A	29-11-1994
		SG 46357 A	20-02-1998
US 5849042 A	15-12-1998	EP 0920854 A	09-06-1999
		JP 11228853 A	24-08-1999
US 5672180 A	30-09-1997	US 5529583 A	25-06-1996
EP 0345728 A	13-12-1989	AT 111342 T	15-09-1994
		DE 68918161 D	20-10-1994
		DE 68918161 T	13-04-1995
		ES 2063785 T	16-01-1995
		JP 1997132 C	08-12-1995
		JP 2076806 A	16-03-1990
		JP 7020852 B	08-03-1995
		US 5047066 A	10-09-1991
GB 1563674 A	26-03-1980	DE 2706029 A	17-08-1978
		AT 360166 B	29-12-1980
		AT 94978 A	15-05-1980
		BE 863848 A	10-08-1978
		CH 632160 A	30-09-1982
		DK 30078 A, B,	13-08-1978
		FR 2380025 A	08-09-1978
		IT 1092416 B	12-07-1985
		NL 7800735 A	15-08-1978
		SE 447338 B	10-11-1986
		SE 7800740 A	13-08-1978